

Received: July 17, 1987; accepted: August 13, 1987

ZUR KENNTNIS VON KUBISCHEM Rb_2MnF_6 [1]

P.BUKOVEC und R.HOPPE

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der
Justus Liebig Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58,
6300 Gießen (B.R.D.)

ZUSAMMENFASSUNG

Von $Rb_2[MnF_6]$ kubisch (Fm3m) mit $a=852,7(1)$ pm wurden erstmals hellgelbe, luftbeständige Einkristalle dargestellt. Die Bestimmung von x_F [Vierkreisdiffraktometerdaten (Philips PW 1100; Mo- K_α ; 69 $I_0(hkl)$, $R=5,8$ $R_w=3,3\%$)] ergibt $d(Mn-F) = 178,5$ pm (6x). Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE, sowie Effektive Koordinationszahlen, ECoN, werden diskutiert.

SUMMARY

Rb_2MnF_6 cubic (Fm3m) with $a=852.7(1)$ pm has been isolated for the first time as light yellow, stable (when exposed to air) single crystals. x_F was refined from the four circle diffractometer data (Philips PW 1100; Mo- K_α ; 69 $I_0(hkl)$; $R=5.8$ $R_w=3.3\%$), leading to $d(Mn-F) = 178.5$ pm (6x). The Madelung Part of Lattice Energy, MAPLE, and Effective Coordination Numbers, ECoN, are discussed.

EINLEITUNG

Vor kurzem berichteten wir über neue Ergebnisse bei der Untersuchung von hexagonalem $K_2[MnF_6]$ [2]. Dort wurde erstmals die Struktur eines Fluorides $M^I_2MnF_6$ an Einkristallen bestimmt.

Die Einkristalle von $K_2[MnF_6]$ erhielt man aus 40%iger, wässriger Flußsäure. Es könnten dabei die Präparate der Zusammensetzung $K_2[MnF_{6-x}(OH)_x]$ auskristallisieren. Um dieses auszuschließen, wurden die Einkristalle unter Fluor ($320^\circ, 2d$) getempert. Es zeigte sich, daß die unter Fluor behandelten und die unbehandelten Einkristalle identisch sind.

Bei diesem Stand der Kenntnis über Hexafluoromanganate(IV) erschien es sinnvoll, auch andere Vertreter dieser Reihe in Form von Einkristallen zu synthetisieren und röntgenographisch zu untersuchen.

Darstellung der Präparate und Einkristalle

Rb_2MnF_6 wurde, analog [3], aus innigen Gemengen von NH_4MnF_3 und 2 RbCl [verd. Fluor, $N_2:F_2=3:1$; $350^\circ C$, 8d] dargestellt.

Zur Züchtung der Einkristalle wurden die Proben von etwa 500 mg in je 10 ml 40%iger HF bei Zimmertemperatur aufgelöst. Nach einigen Tagen Stehen an der Luft schieden sich hellgelbe, durchsichtige, oktaedrische Kristalle ab. Diese wurden abfiltriert und im Exsiccator über P_2O_5 getrocknet.

Obwohl eine Nachbehandlung der Einkristalle im Fluorstrom bei K_2MnF_6 keine Veränderungen verursachte [2], haben wir auch die Einkristalle von $Rb_2[MnF_6]$ vor der Röntgenstrukturanalyse im Fluorstrom getempert ($320^\circ C$, 2 Tage).

Die Einkristalle blieben offensichtlich unverändert und zeigten auch nach tagelangem Stehen an der Luft keine Zersetzung.

Röntgenographische Untersuchungen

Metrik und Raumgruppe wurden Präzessionsaufnahmen ($Mo-K_\alpha$, $0k1$, $1k1$, $2k1$, sowie $h0l$, $h1l$, $h2l$) entnommen. Die Auslöschungen verweisen auf die Raumgruppe $Fm\bar{3}m$. Die Pulveraufnahmen zerriebener Einkristalle nach Guinier-Simon hier: ($Cu-K_\alpha$) und nach Guinier-de Wolff ($Cu-K_{\alpha 1}$) sind identisch. Die Aufnahmen können lückenlos indiziert werden [3], vgl. Tabelle 1.

TABELLE 1

Auswertung der Guinier-Aufnahme von Rb_2MnF_6

(Weitere Daten werden von P.B. auf Anfrage mitgeteilt).

h	k	l	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_c$	$10^3 \cdot \sin^2 \theta_o$	I_c	I_o
1	1	1	24,48	24,49	5,0	7
2	0	0	32,64	32,63	1,5	2
2	2	0	65,28	65,27	10,0	10
3	1	1	89,76	89,78	0,7	1
2	2	2	97,92	97,95	4,4	6
4	0	0	130,56	130,52	4,5	6

Die Angaben über die Gitterkonstanten sind in Tabelle 2 wiedergegeben.

TABELLE 2

Gitterkonstanten vom kubischen Rb_2MnF_6

	Literatur	a[pm]
H.Bode, W.Wendt, 1952	[4]	843
R.Hoppe, B.Hofmann, 1977	[3]	853,1
R.Hoppe, K.-H.Wandner	[12]	852,8(1)
diese Arbeit		852,7(1)

Zur Strukturbestimmung wurden Vierkreisdiffraktometerdaten (PW 1100, Fa.Philips, Mo- K_α , -2θ -scan $0,04^\circ/\text{sec}$, $3^\circ \leq \theta \leq 36^\circ$) gemessen. Für 69 symmetrieunabhängige $I_o(hkl)$ mit $F > 2\sigma(F_o)$ wurden Polarisations- und Lorentzfaktor sowie die Extinktion berücksichtigt, nicht jedoch die Absorption. Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate

endete mit $R=5,8$ und $R_w=3,3\%$. Die Streufaktoren für Rb^+ , Mn^{4+} und F^- entstammen der Literatur [5]. Lageparameter und "anisotrope" Temperaturfaktoren gibt Tabelle 3.

TABELLE 3

Lageparameter und "anisotrope" Temperaturfaktoren ($\cdot 10^4$ Å) für Rb_2MnF_6 (Standartabweichungen in Klammern)

Atom	x	y	z	U_{11}	U_{22}	U_{33}
Rb	0,25	0,25	0,25	230(6)	230(6)	230(6)
Mn	0	0	0	211(1)	211(1)	211(1)
F	0,2093(7)	0	0	212(41)	355(24)	355(24)

(mit $U_{12}=U_{13}=U_{23}=0$).

Der "anisotrope" Temperaturfaktor besitzt die Form:

$$\exp [-2\pi^2(U_{11}h^2a^*2 + U_{22}k^2b^*2 + U_{33}l^2c^*2 + 2U_{12}hka^*b^* + 2U_{13}hla^*c^* + 2U_{23}klb^*c^*)]$$

Diskussion der Ergebnisse

$Rb_2[MnF_6]$ gehört zum K_2PtCl_6 -Typ [4]. In Tab.4 sind die Motive der gegenseitigen Zuordnung mit den Abständen gegeben. Der Abstand $d(Mn-F)$ ist mit 178,5(6) pm praktisch gleich dem in hexagonalem $K_2[MnF_6]$ mit 179 pm [2]. Wenn man bei der Berechnung der Effektiven Koordinationszahlen, $ECoN$ [6], alle Gegenpartner berücksichtigt, dann entsprechen die $ECoN$ -Werte den naiv abgezählten Koordinationszahlen, $C.N.$, nur bei Mangan. Zu $ECoN$ von Rb^+ tragen 12 F^- je 1,05 und weitere 6 Rb^+ je 0,1 bei, so daß $ECoN$ um 1,2 größer ist als $C.N.$. Der Unterschied ist noch größer für F^- , wo 4 weitere F^- Ionen je 1,09 beitragen und dadurch $ECoN$ mit 8,9 um fast 5 gegenüber der $C.N.$ erhöhen. Die Mittleren Fiktiven Ionenradien entsprechen den Startwerten [7] innerhalb von 2 pm.

TABELLE 4

Motive der gegenseitigen Zuordnung, Abstände sowie Effektive Koordinationszahlen, ECoN, und Mittlere Fiktive Ionenradien MEFIR (Abstände und MEFIR in pm)

	6F ⁻	Abstand	ECoN	MEFIR
2Rb ⁺	12/4	303,1(1)	13,2	174
1Mn ⁴⁺	6/1	178,5(6)	6,0	52
ECoN	8,9			
MEFIR	128			

Der Madelunganteil der Gitterenergie, MAPLE [8-11]

Die Ergebnisse der Rechnung sind in Tab. 5 wiedergegeben. MAPLE (Mn⁴⁺) stimmt mit dem entsprechenden Wert bei K₂[MnF₆] [2] gut überein.

TABELLE 5

Vergleich von MAPLE-Werten (Alle Werte in kcal/mol)
(2 MAPLE(RbOD) + MAPLE(MnF₄) = 4282,3)

	Realfall		Idealfall nach α-MnF ₄		Modell	
	binär	d=178,5	d=183,0	d=184,0pm	Rb ₂ [MnF ₄ (OH) ₂]	binär
2Rb ⁺	102,8 x2	103,1 x2	103,5 x2	103,6 x2	2Rb ⁺ 92,3 x2	101,9 x2
Mn ⁴⁺	1780,6	1805,9	1758,8	1748,5	Mn ⁴⁺ 1945,8	1780,6
2F ⁻	102,8 x2	161,5 x2	157,1 x2	156,1 x2	2O ²⁻ 609,7 x2	558,9 x2
					2H ⁺ 154,3 x2	243,0 x2
1F ⁻	203,2	161,5	157,1	156,1		203,2
1F ⁻	205,6	161,5	157,1	156,1	2F ⁻ 166,2 x2	205,6
1F ⁻	143,1	161,5	157,1	156,1	2F ⁻ 151,4 x2	143,1
1F ⁻	142,2	161,5	157,1	156,1		142,2
I	2886	2981	2908	2892	4294	4282

Durch Differenzbildung, vgl. Tab.5 erhält man für MAPLE (MnF_4) 2573 kcal/mol, in guter Übereinstimmung mit 2563 kcal/mol, abgeleitet aus $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$ [2].

Inzwischen wurde die Kristallstruktur von $\alpha\text{-MnF}_4$ [13] aufgeklärt. Der zugehörige MAPLE- Wert (2474 kcal/mol) entspricht exakt einem früher geschätzten Wert (2475 kcal/mol) [3]. Man kann nun die Einzelwerte von Rb_2MnF_6 mit denen der binären Komponenten vergleichen, Tab.5. Die Differenz ist groß. Andererseits ist jedoch die in sich gute Übereinstimmung der Werte für $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$ [2] und $\text{Rb}_2[\text{MnF}_6]$ unübersehbar. Bei der Wertung dieser Widersprüche ist zu beachten:

1) Nach Tabelle 2 stimmt die hier gefundene Gitterkonstante von $\text{Rb}_2[\text{MnF}_6]$ mit Werten von Präparaten überein, die durch direkte Fluorierung, also auf "trockenem" Wege gewonnen wurden.

2) Nach Tabelle 6 stimmt $\text{MAPLE}(\text{Rb}_2\text{MnF}_6)$ nur dann mit der Summe der MAPLE- Werte der binären Fluoride, Tab.5, überein, wenn $x_F=0,215$ oder größer ist. Die Diskrepanz zu dem hier gefundenen Wert $x_F=0,209$ ist angesichts der niedrigen R-Werte nicht zu erklären. Freilich, der zugehörige Abstand ($x_F=0,215$) $d(\text{Mn-F})=183\text{pm}$ erscheint, vergleicht man mit den Abständen bei $\alpha\text{-MnF}_4$, plausibler als der hier gefundene (179pm).

TABELLE 6
MAPLE(Rb_2MnF_6) als Funktion von x_F

$d(\text{Mn-F})[\text{pm}]$	x_F	MAPLE[kcal/mol]
178,5	0,2093	2981
179,1	0,2100	2971
180,0	0,2111	2956
181,0	0,2123	2939
183,0	0,2146	2908
184,0	0,2158	2908
185,0	0,2170	2876

3) Offen bleibt, ob unser Kristall nicht doch gemäß $\text{Rb}_2[\text{MnF}_{6-x}(\text{OH})_x]$ OH-Gruppen enthält: z.B. könnten die Bedingungen der Nachfluorierung nicht ausreichend sein

(zu kurze Zeit, zu niedrige Temperatur). Für K_2NbF_7 (" $K_2NbF_{7-x}(OH)_x$ "), ebenfalls aus wässriger HF dargestellt, konnte die Anwesenheit von OH^- IR-spektroskopisch nachgewiesen werden [14].

4) Ferner enthält das verwendete F_2 immer Spuren von HF, eine oberflächliche Reaktion des kompakten Kristalles gemäß

$$Rb_2[MnF_6] + 2 HF(\text{gas}) = 2 RbHF_2 + MnF_4$$

(Summe der binären Volumina: 201 \AA^3) könnte die Oberfläche durch eine dünne Schicht (mol. Vol. von Rb_2MnF_6 : 155 \AA^3) der Zersetzungsprodukte abdichten und die "Durchfluorierung" verhindern.

5) Vergleicht man MAPLE (Rb_2MnF_6) entsprechend mit MAPLE (MnF_4) + $2x$ MAPLE ($RbOD$) [15], Tab.5, so könnte der Kristall die Zusammensetzung $Rb_2[MnF_{5,9}(OH)_{0,1}]$ haben. Wir haben zusätzlich MAPLE für ein hypothetisches $Rb_2[MnF_4(OH)_2]$, Tab.7, berechnet.

TABELLE 7

Daten für ein Strukturmodell von $Rb_2[MnF_4(OH)_2]$

$a = b = c = 852,7 \text{ pm}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

(0 0 0, $1/2$ $1/2$ 0, $1/2$ 0 $1/2$, 0 $1/2$ $1/2$) +

$1Mn^{4+}$ in 0 0 0

$2O^{2-}$ in \pm (x 0 0) mit x = 0,2093

$4F^-$ in \pm (0 y 0, 0 0 z) mit y = 0,2093

$2H^+$ in \pm (x y 0) mit x = 0,2450; y = 0,1370

$2 Rb^+$ in \pm ($1/4$ $1/4$ $1/4$)

$d(O-H) = 120 \text{ pm}$ $d(F-H) = 218 \text{ pm}$ Winkel(Mn-O-H) = 104.6°

Auch dieser MAPLE- Wert, Tab.5, spricht für die Zusammensetzung $Rb_2[MnF_{5,9}(OH)_{0,1}]$. Allerdings bleibt ungeklärt, warum der Ersatz jedes 60. Liganden ($F^- - OH^-$) den Abstand $d(Mn-F)$ von 183 auf 179 pm verkürzen sollte!

6) Da gerade bei Metallfluoriden, wie eine große Fülle experimenteller Strukturdaten belegt, bei ternären Verbindungen MAPLE mit der Summe der binären Fluoride besonders gut übereinstimmt, fällt es schwer, die Gültigkeit dieses Additivitätstheorems gerade hier anzuzweifeln. Auch für $\alpha-MnF_4$ sehen wir die Strukturdaten als gut belegt an.

So bleibt als einzige Möglichkeit, um diese Widersprüche zu überprüfen, K_2MnF_6 und Rb_2MnF_6 in Form von Einkristallen auf trockenem Wege, etwa durch Hochdruck-Fluorierung, herzustellen und erneut den strukturbestimmenden Parameter x_F zu bestimmen.

LITERATUR

- 1 Teil der Arbeit P.Bukovec, Gießen 1980/81, Stipendiat der Alexander von Humboldt Stiftung
- 2 Bukovec, P.; Hoppe, R.: J. Fluorine Chem. 23 (1983) 579
- 3 Hoppe, R.; Hofmann, B.: Z. anorg. allg. Chem. 436 (1977) 65
- 4 Bode, H.; Wendt, W.: Z. anorg. allg. Chem. 269 (1952) 165
- 5 Cromer, D.T.; Mann, J.: Acta Cryst. A24 (1968) 321
- 6 Hoppe, R.: Z. Kristallogr. 150 (1979) 23
- 7 Shannon, R.D.: Acta Cryst. A32 (1976) 751
- 8 Hoppe, R.: Z. anorg. allg. Chem. 370 (1969) 144
- 9 Hoppe, R.: Angew. Chem. Int. Ed. 9 (1970) 25
Angew. Chem. 82 (1970) 7
- 10 Hoppe, R.: Adv. Fluorine Chem. 5 (1970) 387
- 11 Hoppe, R. in Rooymans, C.J.M., Rabenau, A.:
Crystal Structure and Chemical Bonding in Inorganic
Chemistry, S. 127, Amsterdam (1975)
- 12 Hoppe, R.; Wandner, K.-H.: J. Fluorine Chem. 23 (1983) 589
- 13 Müller, B.G.; Serafin, M.: Z. Naturforsch., im Druck
- 14 Torardi, C.C.; Brixner, L.H.; Blasse, G.:
J. Solid State Chem. 67 (1987) 21
- 15 Jacobs, H.; Mack, B.; Lutz, H.D.; Henning, J.:
Z. anorg. allg. Chem. 544 (1987) 28